

# Ricerca di Sistema elettrico



## **Elettrofilatura di polimeri e miscele polimeriche (LA5.1)**

M. Federica De Riccardis, Marilena Re, Daniela Carbone

ELETTROFILATURA DI POLIMERI E MISCELE POLIMERICHE (LA5.1 *Ottimizzazione dei parametri di elettrofilatura di polimeri e loro blend utilizzabili come precursori di elettrocatalizzatori carboniosi*)

Autori: M. Federica De Riccardis, Marilena Re, Daniela Carbone

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA  
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: *LA 5.1*

Responsabile del Progetto: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile del Work Package: *Maria Federica De Riccardis (ENEA)*

Responsabile Linea di Attività: *ENEA*

Mese inizio previsto: *gennaio 2022*

Mese inizio effettivo: *gennaio 2022*

Mese fine previsto: *giugno 2023*

Mese fine effettivo: *giugno 2023*

## Indice

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | RISULTATI ATTESI .....   | 3  |
| 2  | RISULTATI OTTENUTI.....  | 3  |
| 3  | PRODOTTI ATTESI.....   | 3  |
| 4  | PRODOTTI SVILUPPATI .....  | 4  |
| 5  | ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI .....                  | 5  |
| 6  | SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE .....                                      | 6  |
| 7  | DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....                                     | 7  |
| 8  | CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE..... | 17 |
| 9  | PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....  | 17 |
| 10 | EVENTI DI DISSEMINAZIONE .....   | 17 |

## 1 Risultati attesi

### 1.1

- Definizione delle procedure di preparazione mediante Electrospinning di polimeri, anche in blend, caricati e non, con la finalità di ottenere mat, da usare come precursori di elettrocatalizzatori.

## 2 Risultati ottenuti

### 2.1

Come previsto nel capitolato, l'output principale di questa attività sono i provini prodotti per Electrospinning, a base di polimeri semplici o in blend.

Le attività sperimentali condotte al fine di ottenere tali provini hanno permesso di ottimizzare:

- la metodologia di preparazione delle miscele polimeriche elettrofilabili, anche in presenza di nanocariche
- la metodologia di elettrofilatura di vari polimeri.

## 3 Prodotti attesi

### 3.1

Come previsto dal capitolato, i prodotti attesi erano costituiti da tessuti elettrofilati a base di nanofibre polimeriche.

## 4 Prodotti sviluppati

### 4.1

Come previsto nel capitolato, tessuti a base di nanofibre polimeriche elettrofilate a base di polimeri e blend sono stati prodotti ottimizzando i seguenti parametri:

- peso molecolare
- solvente
- concentrazione del polimero nel solvente
- temperatura e/o tempo di trattamento con solvente
- tensione applicata
- flusso del getto polimerico
- distanza spinneret/collettore

In totale sono stati prodotti 8 tipi di tessuti a base di nanofibre, di cui 5 a base di polimeri semplici e 3 a base di miscele di polimeri o caricati con nanocariche organiche.

Sui provini prodotti sono state condotte le seguenti analisi:

- caratterizzazioni morfologiche, al fine di valutare dimensioni e qualità delle fibre,
- misure di area superficiale specifica dei tessuti,
- valutazione della porosità,
- misure di angolo di contatto.

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

### 5.1

Non si registrano scostamenti tecnici o economici rispetto a quanto preventivato.

## 6 Sintesi delle attività svolte

### 6.1

In questa LA sono stati pienamente ottenuti i risultati attesi consistenti in:

1. messa a punto di una metodologia per la preparazione di soluzioni polimeriche per l'elettrospinning;
2. messa a punto di una metodologia per la preparazione di tessuti nanofibrosi a base di polimeri e loro miscele, anche additivati con nanocariche;
3. produzione di tessuti nanofibrosi con polimeri semplici (5 tipi);
4. produzione di tessuti nanofibrosi con miscele polimeriche (2 tipi) e contenenti nanocariche organiche (1 tipo).

Si conclude che:

- L'ottimizzazione delle soluzioni polimeriche per l'elettrofilatura dipende in maniera prevalente dal tipo di polimero e dal suo peso molecolare.
- I parametri di processo di elettrofilatura non possono essere definiti a priori, in quanto dipendono dalla composizione della soluzione polimerica e dai parametri ambientali.
- I tessuti ottenuti per elettrospinning sono autoportanti, maneggevoli, idonei all'utilizzo come supporti per elettrocatalizzatori. Il processo è utilizzabile anche per la preparazione di nanofibre a base di miscele polimeriche o contenenti nanocariche.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

### 7.1

Le attività svolte sono consistite essenzialmente nella messa a punto dei parametri di elettrofilatura di alcuni polimeri, ritenuti interessanti dal punto di vista prestazionale nell'ambito del loro utilizzo nell'elettrocatalisi.

#### Descrizione del processo e caratteristiche delle nanofibre

Nell'industria dei polimeri, l'elettrofilatura (detta anche filatura elettrostatica o electrospinning) è un processo produttivo che consente di ottenere filamenti continui di materiale sintetico aventi un diametro inferiore al micron.

Con i metodi di filatura convenzionali (ad es. wet spinning, dry spinning, melt spinning) è possibile produrre filamenti con diametri minimi dell'ordine di qualche micron, e talvolta con difficoltà. Per produrre filamenti continui con diametro inferiore occorre utilizzare altri metodi di produzione, in cui il filamento in formazione sia stirato con forze di elongazione il più possibile omogenee e costanti, per evitarne la rottura. La tecnica più promettente in questo senso è l'electrospinning, in cui un getto polimerico viene stirato all'interno di un elevato campo elettrico (dell'ordine di  $10^5$  V/m), producendo filamenti con diametri anche inferiori a 100 nm. L'Electrospinning è applicabile ai materiali polimerici che possono essere portati ad uno stato fluido di elevata viscosità attraverso la fusione a caldo o la dissoluzione in solventi. Si possono usare polimeri puri o miscele polimeriche (blend), anche additivati con nanocariche. In questo modo è possibile ottenere nanofibre con particolari caratteristiche in termini di proprietà meccaniche, strutturali, composizionali o morfologiche.

Sostanzialmente, l'electrospinning consiste nello stiramento del polimero fuso o solubilizzato contenuto in una siringa su cui agisce una pompa. Il getto polimerico, fuoriuscendo dal capillare posto sulla siringa (spinneret) viene attratto dallo schermo di raccolta (collettore), che si trova di fronte al capillare ed a cui è applicata una differenza di potenziale rispetto allo spinneret. In questo modo, il getto polimerico ~~deve~~ si deposita direttamente in forma di nanofibra sullo stesso collettore.

I componenti fondamentali dell'apparecchiatura sono:

- una siringa, che contiene la soluzione polimerica da elettrofilare,
- una pompa (a siringa o peristaltica), che dosa il fluido in uscita dalla siringa,
- un generatore di tensione ad alto potenziale (di solito  $\leq 35$  kV), collegato all'ago della siringa,
- un collettore (metallico o conduttore), statico o dinamico, collegato al generatore, posto a distanza dall'ago della siringa, sul quale vengono raccolte le fibre.

La morfologia e le dimensioni delle fibre elettrofilate dipendono da diversi parametri, i più importanti dei quali sono: le condizioni di processo, le proprietà della soluzione e le condizioni ambientali. Le condizioni di processo includono (in ordine di influenza): la tensione applicata, la distanza tra la punta dell'ago e il collettore, il flusso del getto polimerico, il diametro dell'ago, il materiale e la forma/materiale del collettore. Tra le proprietà della soluzione, la concentrazione, la viscosità, la tensione superficiale, la conducibilità, il peso molecolare del polimero e il solvente devono essere scelti in modo appropriato, poiché influenzano in modo particolare la qualità delle nanofibre elettrofilate. Infine, l'umidità e la temperatura sono parametri ambientali che hanno un impatto significativo sul processo di elettrofilatura. La Tabella 1 mostra i principali parametri e il loro effetto sulla morfologia delle nanofibre elettrofilate.

**Tabella 1: variabili del processo di elettrofilatura e loro effetti sulle caratteristiche del tessuto a base di nanofibre**

| <b>Parametri di processo</b> | <b>Effetti sul tessuto nanofibroso</b>   |
|------------------------------|--|
| Campo elettrico applicato    | Un aumento del campo elettrico applicato produce nanofibre più sottili a causa della maggiore repulsione elettrostatica delle cariche all'interno del getto di polimero.                             |
| Distanza punta-collettore    | Quando la distanza punta-collettore aumenta, il tempo di volo del getto si allunga e quindi anche il tempo di evaporazione del solvente. Ciò riduce la formazione di difetti sferoidali detti beads. |

|  |   |
|--|---|
| Viscosità delle soluzioni polimeriche, peso molecolare e tipo di catena polimerica | La viscosità della soluzione è correlata alla concentrazione di polimeri e all'intreccio delle catene polimeriche. La morfologia delle fibre è influenzata da questi parametri. Fibre uniformi, prive di beads e con diametri maggiori del micron sono ottenute ad alte concentrazioni di polimero. |
| Flusso del getto polimerico  | Velocità di flusso elevate producono fibre con beads, a causa della maggiore quantità di soluzione che deve perdere solvente durante il tempo di volo.  |
| Temperatura e umidità ambientale   | Quando la temperatura dell'ambiente aumenta, si producono fibre più sottili perché il tasso di evaporazione del solvente aumenta. Anche l'umidità influisce notevolmente sul processo di solidificazione del polimero e quindi sul diametro delle fibre.  |

#### Procedura di ottimizzazione dei tessuti a base di nanofibre

Con l'obiettivo di preparare tessuti di nanofibre che potessero essere impiegati come supporto per elettrocatalizzatori o che potessero essi stessi avere proprietà elettrocatalitiche, sono stati presi in considerazione vari polimeri termoplastici, solubili in solventi ed idonei all'elettrofilatura.

In termini generali, la produzione dei tessuti è stata ottimizzata attraverso l'effettuazione di varie prove in cui sono stati variati principalmente:

- la composizione della soluzione,
- il campo elettrico applicato,
- il flusso del getto polimerico.

Per ogni polimero, come primo step è stato necessario ottimizzare la soluzione elettrofilabile, selezionando il solvente più adatto alla completa dissoluzione del polimero, la temperatura e il tempo di solubilizzazione. Una verifica della raggiunta ottimizzazione della soluzione è stata fatta prima della filatura, valutando visivamente la qualità della soluzione, e durante la filatura stessa, valutando la fattibilità del processo.

Con le soluzioni giudicate visivamente ben disperse e solubilizzate, è stata misurata la viscosità mediante il viscosimetro capillare tipo Ubbelohde e verificato che essa rientrasse nel range 800-2000 cP, requisito da soddisfare per ottenere nanofibre ed evitare la formazione di beads [J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beck Tan, The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, Polymer, 42(2001), 261-272]. Di seguito sono state condotte prove di elettrofilatura: una volta inserito il polimero nella siringa ed azionata la pompa, è stata applicata una tensione superiore a 15 KV e impostato il flusso del getto ad un valore compreso tra 1 e 5 ml/h. Il valore della tensione applicata e del flusso sono stati variati singolarmente o entrambi in maniera da garantire un getto continuo indirizzato verso il collettore. Una volta raggiunta questa condizione minima, il processo è stato prolungato per il tempo stabilito (variabile da un minimo di 15 minuti ad un massimo di 3 ore).

Il materiale così ottenuto è stato analizzato dal punto di vista morfologico per avere un riscontro sulla qualità delle nanofibre e del tessuto in genere.

Nei casi in cui il processo di elettrofilatura, pur variando i parametri operazionali come detto in precedenza, non ha permesso di ottenere nanofibre o la qualità delle fibre è risultata non accettabile in termini di uniformità, continuità ed assenza di beads, è stato necessario modificare i componenti della soluzione, usando polimeri con diverso peso molecolare e/o concentrazione o variando il solvente.

#### Polimeri e parametri di elettrofilatura

Seguendo la procedura indicata sopra, sono stati prodotti tessuti a base di nanofibre utilizzando:

| <b>Materiale</b>        | <b>Formula</b>  | <b>Mw</b> | <b>Forma iniziale</b> |
|-------------------------|-----------------|-----------|-----------------------|
| Acido polilattico (PLA) | $(C_3H_4O_2)_n$ | ~60.000   | polvere               |

|                              |                       |         |         |
|------------------------------|-----------------------|---------|---------|
| Policaprolattone (PCL)       | $(C_6H_{10}O_2)_n$    | 80.000  | granuli |
| Acetato di cellulosa (AC)    | $C_{76}H_{114}O_{49}$ | 50.000  | polvere |
| Polivinilidenfluoruro (PVDF) | $(C_2H_2F_2)_n$       | 534.000 | polvere |
| Polivinilalcol (PVA)         | $(C_2H_4O)_n$         | ~60.000 | polvere |

Per essere sottoposti al processo di elettrofilatura, questi materiali sono stati solubilizzati negli opportuni solventi; nella tabella che segue si riportano le condizioni di preparazione delle soluzioni ottimizzate per il processo di elettrofilatura.

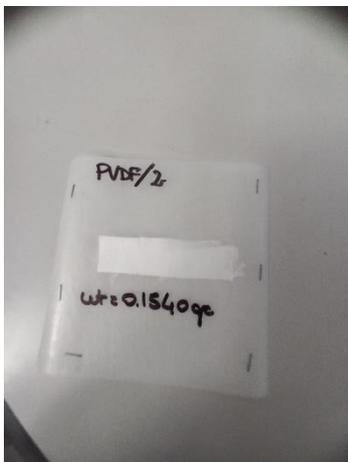
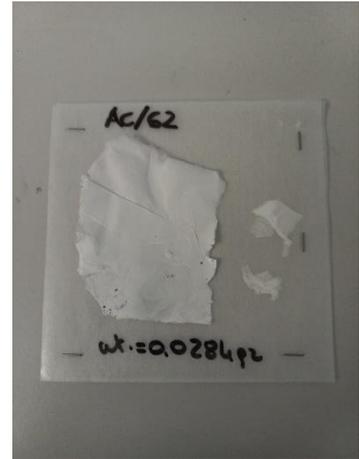
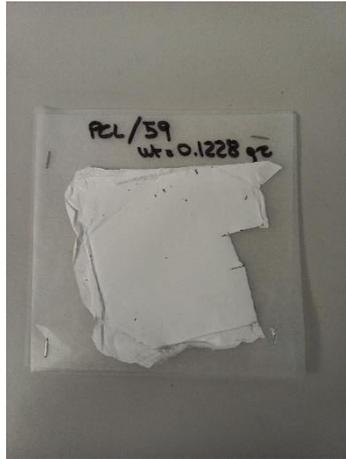
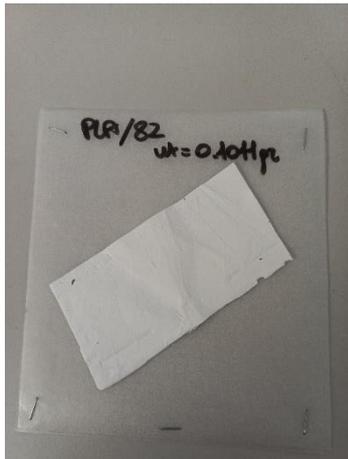
| <b>Materiale</b> | <b>Solvente</b>   | <b>Concentrazione (wt%)</b> | <b>Solubilizzazione</b> |                  | <b>Viscosità (cP)</b> |
|------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|
|                  |                   |                             | <b>Temperatura (°C)</b> | <b>Tempo (h)</b> |                       |
| PLA              | Acetone           | 7-10                        | 50                      | >6               | 1700                  |
| PCL              | Acetone           | 10                          | 50                      | >3               | 1500                  |
| AC               | Acetone/DMF=95/5  | 10                          | 50                      | >2               | 1500                  |
| PVDF             | Acetone/DMF=70/30 | 10                          | 50                      | >6               | 1900                  |
| PVA              | Acqua             | 10                          | >100                    | >1               | 1600                  |

Per ciascun polimero, utilizzando i parametri sottoindicati, sono stati ottenuti tessuti con nanofibre omogenee nella struttura e senza beads, con gli spessori riportati nella tabella che segue.

| <b>Materiale</b> | <b>Campo elettrico (<math>10^3</math> V/m)</b> | <b>Flusso (ml/h)</b> | <b>Tempo di deposizione (min)</b> | <b>Spessore (<math>\mu</math>m)</b> | <b>Rateo di deposizione (<math>\mu</math>m/h)</b> |
|------------------|--|----------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---|
| PLA              | 83   | 4                    | 30                                | 40                                  | 80  |
| PCL              | 125  | 4                    | 30                                | 80                                  | 160   |
| AC               | 280  | 2                    | 30                                | 40                                  | 80  |
| PVDF             | 126  | 2                    | 50                                | 140                                 | 168   |
| PVA              | 170  | 0.5                  | 45                                | 100                                 | 133   |

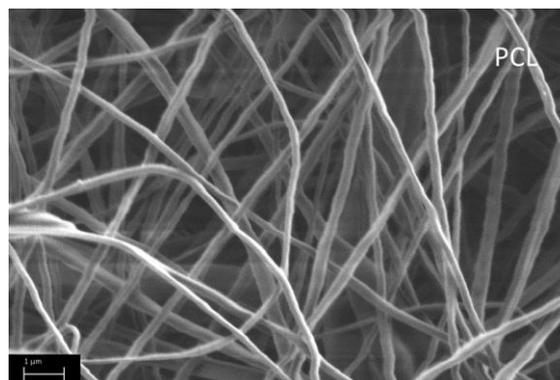
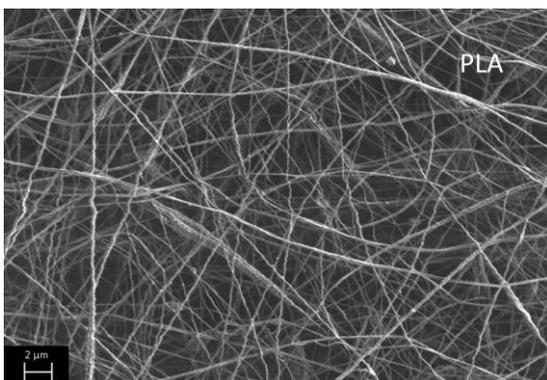
#### Caratteristiche dei tessuti a base di nanofibre di polimeri semplici

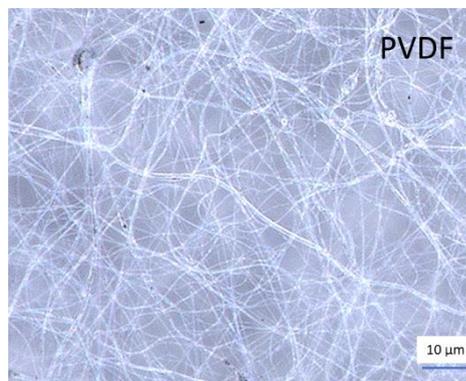
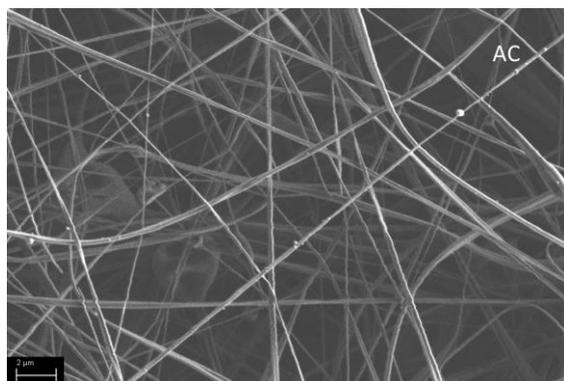
Sui tessuti così prodotti, sono state effettuate delle caratterizzazioni al fine di valutare le caratteristiche morfologiche. Essi si presentano come mostrato tipicamente nelle figure che seguono.



Osservati al SEM o al microscopio ottico digitale ad alta risoluzione, i tessuti hanno evidenziato la presenza di fibre più o meno regolari, con diametri generalmente inferiori al micron. Inoltre, dalla misura dell'area superficiale specifica (SSA) e dalle isoterme di assorbimento si evince che le nanofibre non hanno caratteristiche morfologiche superficiali molto pronunciate, in termini di rugosità superficiale, come d'altronde confermato dalle immagini. La misura dell'angolo di contatto ha evidenziato che generalmente i tessuti prodotti hanno una bassa bagnabilità. Di seguito si riportano i dati ottenuti relativamente alle caratterizzazioni morfologiche.

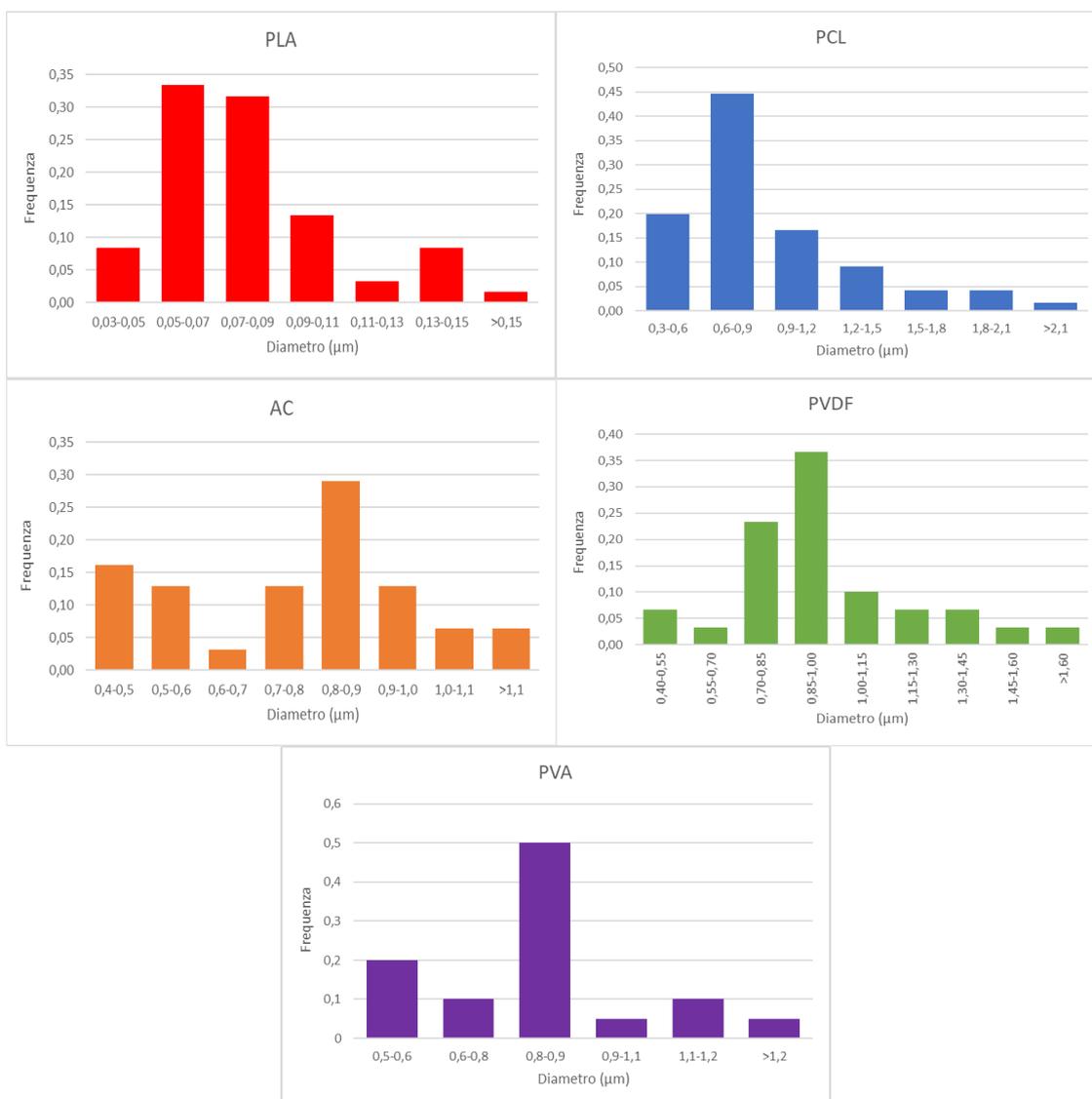
*Immagini acquisite al SEM o al microscopio ottico digitale ad alta risoluzione*





*Diametro delle nanofibre e relativa distribuzione*

| <b>Materiale</b> | <b>Diametro medio (<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Deviazione st. (<math>\mu\text{m}</math>)</b> |
|------------------|--|--|
| PLA              | 0,076  | 0,033  |
| PCL              | 0,86   | 0,41   |
| AC               | 0,78   | 0,23   |
| PVDF             | 0,99   | 0,27   |
| PVA              | 0,83   | 0,21   |
| PVP              | 0,86   | 0,19   |



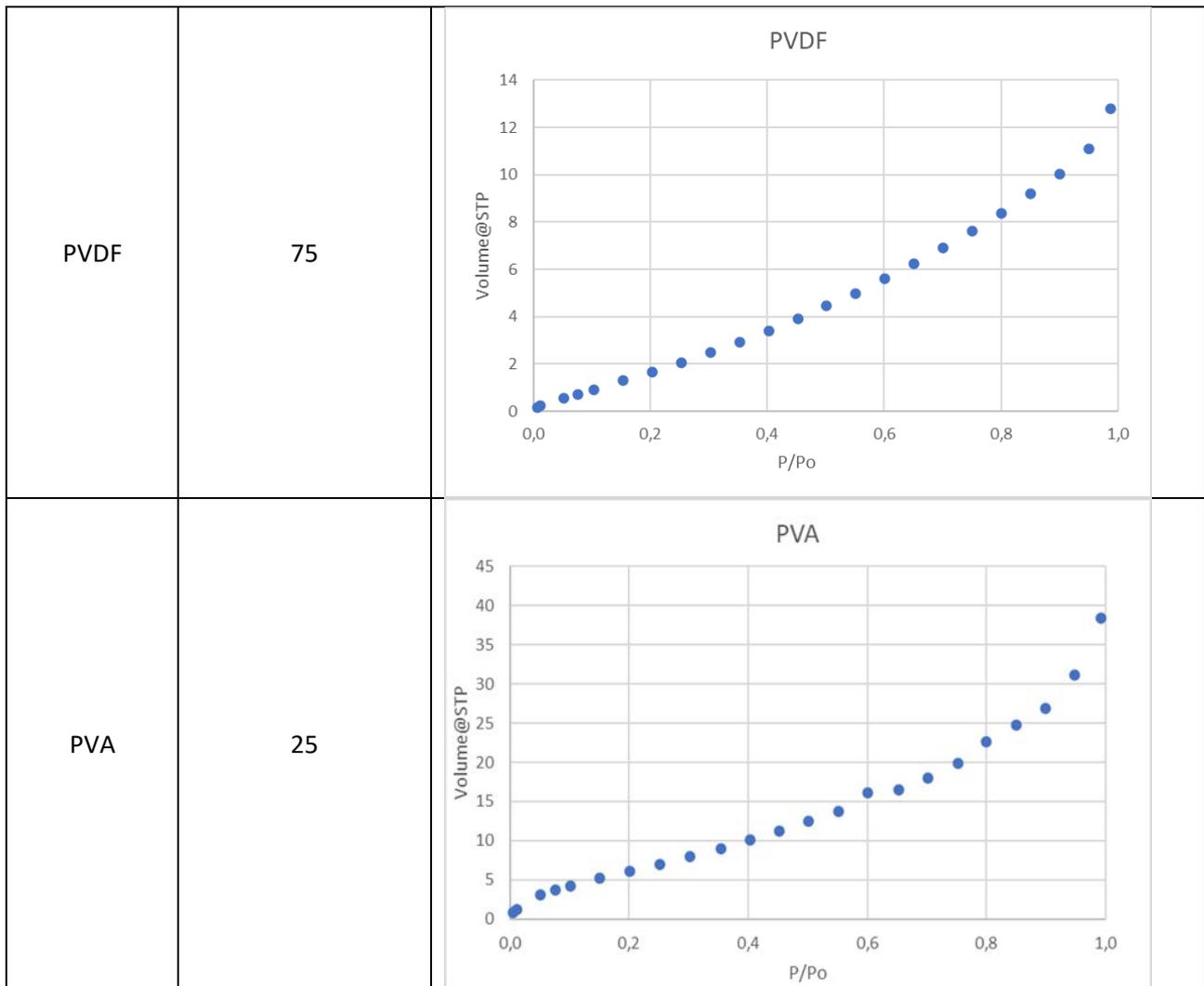
**Angolo di contatto**  
(misurato utilizzando H<sub>2</sub>O deionizzata)

| <b>Materiale</b> | <b>Angolo di contatto medio (°)<br/>(su n&gt;5 punti)</b> | <b>Deviazione st. (°)</b> |
|------------------|---|---------------------------|
| PLA              | 118,8   | 4,8                       |
| PCL              | 110,7   | 4,7                       |
| AC               | 127,7   | 4,9                       |
| PVDF             | 108,8   | 3,5                       |
| PVA*             | -   | -                         |

\*La bagnabilità del PVA non è stata misurata in quanto l'acqua è un solvente del polimero.

Area superficiale specifica e isoterme

| Materiale | SSA (m <sup>2</sup> /g) | Isoterme di adsorbimento (N <sub>2</sub> )  |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
|-----------|-------------------------|---|------|------------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|
| PLA       | 19                      | <p style="text-align: center;">PLA</p> <table border="1"> <caption>Estimated data for PLA isotherm</caption> <thead> <tr> <th>P/Po</th> <th>Volume@STP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.0</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>0.05</td><td>0.10</td></tr> <tr><td>0.1</td><td>0.15</td></tr> <tr><td>0.15</td><td>0.20</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>0.25</td></tr> <tr><td>0.25</td><td>0.30</td></tr> <tr><td>0.3</td><td>0.35</td></tr> <tr><td>0.35</td><td>0.40</td></tr> <tr><td>0.4</td><td>0.45</td></tr> <tr><td>0.45</td><td>0.50</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>0.55</td></tr> <tr><td>0.55</td><td>0.60</td></tr> <tr><td>0.6</td><td>0.65</td></tr> <tr><td>0.65</td><td>0.70</td></tr> <tr><td>0.7</td><td>0.75</td></tr> <tr><td>0.75</td><td>0.85</td></tr> <tr><td>0.8</td><td>1.00</td></tr> <tr><td>0.85</td><td>1.15</td></tr> <tr><td>0.9</td><td>1.25</td></tr> <tr><td>0.95</td><td>1.40</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>1.70</td></tr> </tbody> </table> | P/Po | Volume@STP | 0.0 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.1 | 0.15 | 0.15 | 0.20 | 0.2 | 0.25 | 0.25 | 0.30 | 0.3 | 0.35 | 0.35 | 0.40 | 0.4 | 0.45 | 0.45 | 0.50 | 0.5 | 0.55 | 0.55 | 0.60 | 0.6 | 0.65 | 0.65 | 0.70 | 0.7 | 0.75 | 0.75 | 0.85 | 0.8 | 1.00 | 0.85 | 1.15 | 0.9 | 1.25 | 0.95 | 1.40 | 1.0 | 1.70 |
| P/Po      | Volume@STP              |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.0       | 0.05                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.05      | 0.10                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.1       | 0.15                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.15      | 0.20                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.2       | 0.25                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.25      | 0.30                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.3       | 0.35                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.35      | 0.40                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.4       | 0.45                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.45      | 0.50                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.5       | 0.55                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.55      | 0.60                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.6       | 0.65                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.65      | 0.70                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.7       | 0.75                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.75      | 0.85                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.8       | 1.00                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.85      | 1.15                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.9       | 1.25                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.95      | 1.40                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 1.0       | 1.70                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| PCL       | 19                      | <p style="text-align: center;">PCL</p> <table border="1"> <caption>Estimated data for PCL isotherm</caption> <thead> <tr> <th>P/Po</th> <th>Volume@STP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.0</td><td>0.5</td></tr> <tr><td>0.05</td><td>1.0</td></tr> <tr><td>0.1</td><td>1.5</td></tr> <tr><td>0.15</td><td>2.0</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>2.5</td></tr> <tr><td>0.25</td><td>3.0</td></tr> <tr><td>0.3</td><td>3.5</td></tr> <tr><td>0.35</td><td>4.0</td></tr> <tr><td>0.4</td><td>4.5</td></tr> <tr><td>0.45</td><td>5.5</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>6.5</td></tr> <tr><td>0.55</td><td>7.5</td></tr> <tr><td>0.6</td><td>8.5</td></tr> <tr><td>0.65</td><td>9.5</td></tr> <tr><td>0.7</td><td>10.5</td></tr> <tr><td>0.75</td><td>11.5</td></tr> <tr><td>0.8</td><td>12.5</td></tr> <tr><td>0.85</td><td>13.5</td></tr> <tr><td>0.9</td><td>14.5</td></tr> <tr><td>0.95</td><td>16.5</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>17.5</td></tr> </tbody> </table>               | P/Po | Volume@STP | 0.0 | 0.5  | 0.05 | 1.0  | 0.1 | 1.5  | 0.15 | 2.0  | 0.2 | 2.5  | 0.25 | 3.0  | 0.3 | 3.5  | 0.35 | 4.0  | 0.4 | 4.5  | 0.45 | 5.5  | 0.5 | 6.5  | 0.55 | 7.5  | 0.6 | 8.5  | 0.65 | 9.5  | 0.7 | 10.5 | 0.75 | 11.5 | 0.8 | 12.5 | 0.85 | 13.5 | 0.9 | 14.5 | 0.95 | 16.5 | 1.0 | 17.5 |
| P/Po      | Volume@STP              |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.0       | 0.5                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.05      | 1.0                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.1       | 1.5                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.15      | 2.0                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.2       | 2.5                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.25      | 3.0                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.3       | 3.5                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.35      | 4.0                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.4       | 4.5                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.45      | 5.5                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.5       | 6.5                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.55      | 7.5                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.6       | 8.5                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.65      | 9.5                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.7       | 10.5                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.75      | 11.5                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.8       | 12.5                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.85      | 13.5                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.9       | 14.5                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.95      | 16.5                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 1.0       | 17.5                    |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| AC        | 20                      | <p style="text-align: center;">AC</p> <table border="1"> <caption>Estimated data for AC isotherm</caption> <thead> <tr> <th>P/Po</th> <th>Volume@STP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.0</td><td>15</td></tr> <tr><td>0.05</td><td>18</td></tr> <tr><td>0.1</td><td>20</td></tr> <tr><td>0.15</td><td>25</td></tr> <tr><td>0.2</td><td>30</td></tr> <tr><td>0.25</td><td>35</td></tr> <tr><td>0.3</td><td>40</td></tr> <tr><td>0.35</td><td>45</td></tr> <tr><td>0.4</td><td>50</td></tr> <tr><td>0.45</td><td>55</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>60</td></tr> <tr><td>0.55</td><td>65</td></tr> <tr><td>0.6</td><td>70</td></tr> <tr><td>0.65</td><td>75</td></tr> <tr><td>0.7</td><td>80</td></tr> <tr><td>0.75</td><td>85</td></tr> <tr><td>0.8</td><td>90</td></tr> <tr><td>0.85</td><td>95</td></tr> <tr><td>0.9</td><td>100</td></tr> <tr><td>0.95</td><td>105</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>110</td></tr> </tbody> </table>  | P/Po | Volume@STP | 0.0 | 15   | 0.05 | 18   | 0.1 | 20   | 0.15 | 25   | 0.2 | 30   | 0.25 | 35   | 0.3 | 40   | 0.35 | 45   | 0.4 | 50   | 0.45 | 55   | 0.5 | 60   | 0.55 | 65   | 0.6 | 70   | 0.65 | 75   | 0.7 | 80   | 0.75 | 85   | 0.8 | 90   | 0.85 | 95   | 0.9 | 100  | 0.95 | 105  | 1.0 | 110  |
| P/Po      | Volume@STP              |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.0       | 15                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.05      | 18                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.1       | 20                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.15      | 25                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.2       | 30                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.25      | 35                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.3       | 40                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.35      | 45                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.4       | 50                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.45      | 55                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.5       | 60                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.55      | 65                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.6       | 70                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.65      | 75                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.7       | 80                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.75      | 85                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.8       | 90                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.85      | 95                      |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.9       | 100                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 0.95      | 105                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |
| 1.0       | 110                     |   |      |            |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |      |      |     |      |



Le misure di SSA con metodo BET indicano che i tessuti ottenuti hanno una superficie specifica dell'ordine dei 20 m<sup>2</sup>/g, tranne che per il PVDF, il cui valore risulta maggiore; inoltre, dall'andamento delle curve isoterme si evince che i tessuti prodotti contengono meso- e macro-porosità, fatta eccezione per il tessuto di AC che presenta anche delle microporosità. In tutti i casi, i volumi di N<sub>2</sub> adsorbito sono molto bassi, ad indicazione che la porosità è in totale molto limitata.

Tessuti a base di blend polimeriche e/o arricchiti con nanocariche

Allo scopo di verificare un eventuale miglioramento delle caratteristiche delle nanofibre ed in generale dei tessuti ottenuti per elettrospinning, sono state apportate modifiche alla composizione delle soluzioni elettrofilabili, già ottimizzate come descritto in precedenza, aggiungendo ad esse un secondo polimero oppure delle nanocariche, sempre di origine organica.

Nello specifico sono stati ottenuti tessuti a base di

- PVDF/PLA,
- PVDF/PVP,
- PLA/nanocellulosa (NC).

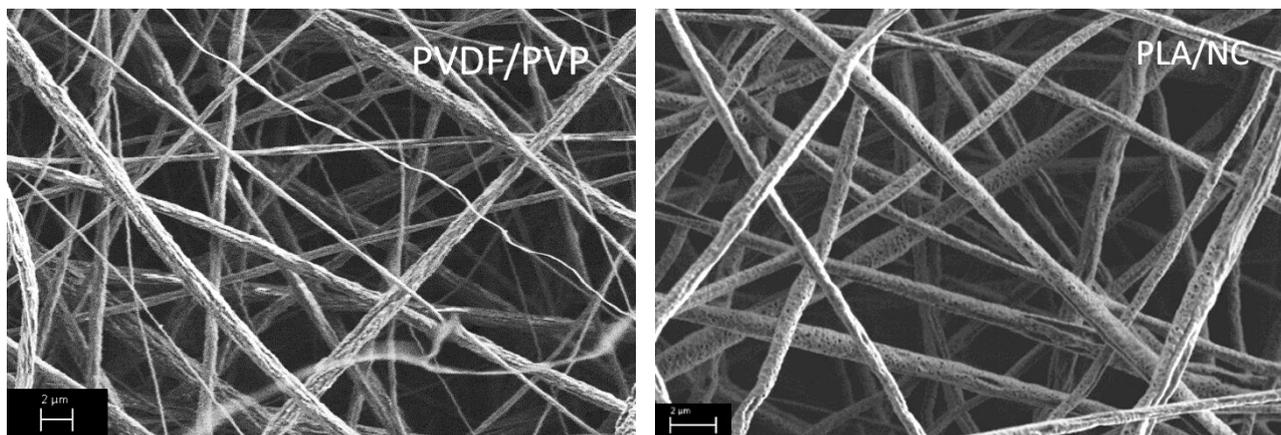
La nanocellulosa è stata ottenuta in forma di whisker per idrolisi acida della cellulosa microcristallina, seguendo la procedura riportata in [J. H. Lee, S. H. Park, and S. H. Kim, Preparation of Cellulose Nanowhiskers and Their Reinforcing Effect in Polylactide, *Macromol Res*, 21 (11), 1218-1225 (2013)]. Il motivo per cui è stata usata la nanocellulosa nel PLA è stato quello di cercare di migliorare le caratteristiche meccaniche e la resistenza termica, come conseguenza dell'aumento dell'indice di cristallinità della matrice dovuto all'inserimento delle nanofasi nanocellulosiche [E. Vatansever, D. Arslan, M. Nofar, Polylactide cellulose-based nanocomposites, *Int J Biol Macromol*, doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.205].

Le caratteristiche delle soluzioni utilizzate e i parametri di processo sono quelli indicati nelle tabelle che seguono.

| <b>Materiale</b> | <b>Solvente</b>   | <b>Concentrazione (wt%)</b> | <b>Solubilizzazione</b> |                  |
|------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------|
|                  |                   |                             | <b>Temperatura (°C)</b> | <b>Tempo (h)</b> |
| PVDF/PLA         | Acetone/DMF=80/20 | 10                          | 50                      | >5               |
| PVDF/PVP         | Acetone/DMF=70/30 | 10                          | 50                      | >5               |
| PLA/NC (14wt%)   | Acetone           | 10                          | 25                      | >1               |

| <b>Materiale</b> | <b>Campo elettrico (10<sup>3</sup> V/m)</b> | <b>Flusso (ml/h)</b> | <b>Tempo di deposizione (min)</b> | <b>Spessore (µm)</b> | <b>Rateo di deposizione (µm/h)</b> | <b>Angolo di contatto (°)</b> |
|------------------|---|----------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| PVDF/PLA         | 90  | 3                    | 30                                | 70                   | 140                                | 107±2                         |
| PVDF/PVP         | 130   | 3                    | 30                                | 90                   | 180                                | 121±3                         |
| PLA/NC           | 125   | 5                    | 30                                | 210                  | 420                                | 125±5                         |

Nelle immagini SEM che seguono sono visibili le fibre di PVDF/PVP e di PLA arricchite con NC. Si nota una certa rugosità sulla superficie delle nanofibre, certamente dovuta alla presenza del secondo polimero, nel primo caso, e della NC nel secondo.



### Considerazioni finali

Sulla base delle attività svolte, si possono fare delle considerazioni sul processo in generale e sui risultati ottenuti in particolare.

- La composizione delle soluzioni polimeriche con caratteristiche idonee all'elettrofilatura non ha dei parametri fissati ma dipende in maniera preponderante dal tipo di polimero e dal suo peso molecolare.

Mentre il primo determina il solvente o la miscela di solventi da usare, il secondo influenza la concentrazione e di conseguenza anche la viscosità della soluzione finale.

- Anche i parametri di processo di elettrofilatura non possono essere definiti a priori, in quanto essi dipendono, oltre che dalla composizione della soluzione polimerica, anche dai parametri ambientali. Spesso i risultati ottenuti in giorni differenti sono differenti a causa delle differenti temperatura e umidità in cui è avvenuto il processo.
- I polimeri elettrofilati in questa attività hanno permesso di ottenere dei tessuti autoportanti, abbastanza maneggevoli e si prefigurano idonei all'uso come supporti per elettrocatalizzatori. Inoltre, il processo si è dimostrato affidabile ed utilizzabile per la preparazione di tessuti a base di nanofibre formate da miscele polimeriche o da polimeri contenenti nanocariche, dando conferma della possibilità che i tessuti stessi, qualora contenessero i materiali attivi per l'elettrocatalisi, possano essere usati come elettrocatalizzatori, sostituendo la struttura complessa finora usata per la preparazione di elettrodi per fuel cell o elettrolizzatori.
- Tra i polimeri usati in questa attività, il PVDF ha dimostrato di avere le migliori potenzialità in questo senso dal momento che, con i parametri utilizzati e rispetto agli altri polimeri considerati, i tessuti di PVDF ottenuti per electrospinning
  - hanno la maggiore area superficiale specifica,
  - hanno il maggiore rateo di deposizione,
  - hanno una migliore bagnabilità nei confronti di soluzioni acquose.

Va inoltre considerato che, tra i polimeri qui considerati, il PVDF ha la migliore resistenza agli acidi e basi e questo lo rende un ottimo candidato all'uso in soluzioni elettrolitiche acquose, sia acide che alcaline.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

### 8.1

In questa LA non sono state utilizzate consulenze.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

### 9.1

Nel corso dello svolgimento di questa LA non sono state effettuate pubblicazioni scientifiche.

## 10 Eventi di disseminazione

### 10.1

Nel corso dello svolgimento di questa LA non vi sono state partecipazioni ad eventi di disseminazione.